



## Etude rhéocinétique d'un système polyuréthane

François Dimier, Nicolas Sbirrazzuoli, Bruno Vergnes, Michel Vincent

### ► To cite this version:

François Dimier, Nicolas Sbirrazzuoli, Bruno Vergnes, Michel Vincent. Etude rhéocinétique d'un système polyuréthane. 37ème congrès du Groupe français de Rhéologie, Oct 2002, Saint-Etienne, France. 6 p. hal-00579411

**HAL Id: hal-00579411**

**<https://hal-mines-paristech.archives-ouvertes.fr/hal-00579411>**

Submitted on 23 Mar 2011

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# Etude rhéocinétique d'un système polyuréthane.

F. Dimier<sup>a</sup>, N. Sbirrazzuoli<sup>b</sup>, B. Vergnes<sup>a</sup>, M. Vincent<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Centre de Mise en Forme des Matériaux, UMR CNRS 7635, Ecole des Mines de Paris BP 207, 06904 Sophia Antipolis cedex, France

<sup>b</sup> Laboratoire de Chimie des Matériaux Organiques et Métalliques, UMR CNRS 6595 Université de Nice Sophia Antipolis, Parc Valrose 06108 Nice cedex 2, France

**Résumé :** L'étude cinétique et rhéocinétique d'un système polyuréthane est réalisée pour déterminer les modèles théoriques les mieux adaptés, l'objectif final étant la simulation du remplissage d'un moule par injection. Le paramètre le plus important est la viscosité et son évolution avec le temps et la température. Pour un système réactif, l'évolution de la réaction entraîne la formation de liaisons covalentes et par conséquent un dégagement de chaleur. Une étude de la cinétique de réaction s'avère donc nécessaire pour prédire les profils de température à l'intérieur du moule. Les méthodes isoconversionnelles sont appliquées pour mieux comprendre le mécanisme mis en jeu. Elles permettent de mettre en évidence une dépendance de l'énergie d'activation avec le taux d'avancement. Trois réactions distinctes ont lieu et ne peuvent être prises en compte par un modèle global. Il est donc nécessaire d'utiliser un modèle multi - réactions. L'évolution de la viscosité en condition isotherme est reliée au taux d'avancement de la réaction à l'aide d'un modèle phénoménologique. Le temps de gel est déterminé par le croisement de la tangente de l'angle de perte en fonction du temps à différentes fréquences.

**Mots-clé :** Polyuréthane, cinétique, isoconversionnel, multi réactions, rhéologie, modélisation, gel.

**Abstract:** The crosslinking kinetics and rheological behavior of a polyurethane system during curing were investigated for mold filling modeling. The important parameters required in modeling with reactive systems are the viscosity and its evolution with time. Hence, cure kinetics study is necessary to quantify the extent of chemical reaction and to predict the temperature distribution inside the mold. In this study, isoconversional method is applied to understand the reaction complexity. The activation energy depends on the extent of conversion. It can be shown that three parallel reactions occur during the evolution of global reaction in nonisothermal conditions. A simple multi-step model can therefore involve the three parallel independent reactions. Viscosity was measured as a function of time and was found independent of shear rate. Isothermal viscosity rise was related to extent of reaction by a phenomenological model. The gelation time is determined by the  $\tan \delta$  crossover at different frequencies.

## Introduction

La chimie des polyuréthanes a largement été étudiée [1-2] et permet de mettre en évidence la flexibilité des propriétés finales du matériau obtenue en jouant sur les rapports des différents composants des formulations. Le but du procédé d'injection est de remplir le moule rapidement avant que la réaction n'ait entraîné une trop forte évolution de viscosité. Il paraît donc intéressant de remplir le moule avec une viscosité de départ faible et pour cela il est possible d'augmenter la température du matériau. Mais l'effet indésirable induit est l'accélération de la réaction qui est thermodépendante et par conséquent l'augmentation de la viscosité. Il existe donc une plage optimale de réglage des conditions de mise en œuvre. Le but de la simulation du procédé est la prédiction de cette plage et de la faisabilité du remplissage.

Les codes de calcul doivent être alimentés par des modèles décrivant l'évolution de la cinétique de réaction ainsi que celle de la viscosité au cours du temps. La cinétique chimique exothermique est quantifiée par le suivi du dégagement de chaleur au cours du temps par analyse calorimétrique différentielle (DSC). Ce dégagement de chaleur est alors relié à un taux de conversion qui est proportionnel au nombre de liaisons covalentes formées au cours de la réaction. L'évolution de la viscosité est alors directement corrélée à celle du taux d'avancement de la réaction chimique.

Dans cette étude, nous utilisons les méthodes isoconversionnelles pour mieux comprendre le mécanisme de notre système. Ensuite, les mesures en modes isothermes et anisothermes sont ajustées par un modèle prenant en compte trois réactions parallèles. Enfin, des mesures rhéologiques réalisées dans les conditions de notre procédé de mise en œuvre ont permis de mettre en évidence une bonne

corrélation entre nos résultats expérimentaux et le modèle phénoménologique utilisé.

## Mode opératoire

### Matériaux

Le système polyuréthane nous a été fourni par l'entreprise EXSTO, Romans sur Isère, France. Il est composé de trois composants, un quasi prépolymère (MDQ 23 165) contenant des fonctions isocyanates, un butane- 1,4-diol (BDO) et un polyadipate de glycol (D20). Avant chaque essai, l'ensemble des produits est dégazé à 40°C durant 24 heures dans une étuve à vide afin d'éviter la présence d'humidité. Un léger excès de fonctions isocyanates est utilisé pour formuler un matériau thermodurcissable par le biais de la formation de pontages allophanates. Le rapport en masse des différents constituants est le suivant :

$$\text{MDQ23165} / \text{D20} / \text{BDO} = 100 / 100 / 13,05$$

Un catalyseur à base de sels de mercure est ajouté pour accélérer la réaction, son rapport est fixé par rapport au BDO dans les proportions suivantes :

$$\text{BDO} / \text{Catalyseur} = 100 / 1,5$$

Deux réactions de polymérisation ont d'abord lieu entre les fonctions alcools du BDO et de la D20 et les fonctions isocyanates du MDQ 23 165. Des fonctions uréthanes sont alors formées. La troisième réaction entre ces fonctions uréthanes et l'excès de fonctions isocyanates entraîne la formation de fonctions allophanates qui créent des pontages conduisant à la formation d'un réseau tridimensionnel.

### Mesures cinétiques

Des expériences en modes isothermes et anisothermes sont menées sur un calorimètre de marque Mettler Toledo 821e. Le calorimètre est calibré avec des références d'indium et de zinc pour la température et la puissance. Les échantillons sont mélangés et 15 mg sont placés dans une capsule en aluminium et transférés dans le four du calorimètre équipés de 56 thermocouples, le tout en moins de 25 secondes.

La procédure pour les essais isothermes est la suivante : l'échantillon, placé dans la capsule fermée, est déposé par un bras automatique dans le four préchauffé à la température d'essais. L'enregistrement commence immédiatement. Cette procédure est rendue possible par la relative rapidité de l'appareil à stabiliser et la faible perturbation thermique entraînée par le bras mécanique. La gamme de température étudiée est de 40 à 100°C. Un passage en mode anisotherme permet de vérifier la complète réaction et, le cas échéant, de déterminer

l'enthalpie résiduelle. En mode anisotherme, le balayage en température démarre à -70°C pour atteindre 200°C à différentes vitesses de chauffe, allant de 2°C/mn à 16°C/mn. Les mesures expérimentales sont alors exprimées en terme de conversion ou de vitesse d'avancement.

### Mesures rhéologiques

Les mesures rhéologiques sont effectuées en rhéométrie dynamique sur un rhéomètre à contrainte imposée de marque Rheologica Stresstech, entre deux disques plans de diamètre 25 mm. L'entrefer est fixé à 1,5 mm. Un balayage au cours du temps avec cinq fréquences de 30 Hz à 0,15 Hz est réalisé pour des températures allant de 40°C à 100°C. la difficulté consiste à trouver les bons paliers de contraintes permettant de rester dans le domaine linéaire viscoélastique pour chaque fréquence avec une viscosité évolutive au cours du temps. Les paliers de contraintes s'étalent de 1 Pa à 2500 Pa au fur et à mesure que le matériau devient rigide. La cellule de mesure est d'abord stabilisée à la température d'essai, le matériau est alors introduit à l'aide d'une seringue. La mise en température est de l'ordre de 6 secondes.

## Résultats et discussion

### Cinétique chimique

En supposant une proportionnalité entre la chaleur dégagée  $[H(T)]$  et le taux de conversion  $(\alpha)$ , on aboutit aux relations suivantes :

$$\alpha = H(t) / H_{\text{total}} \quad (1)$$

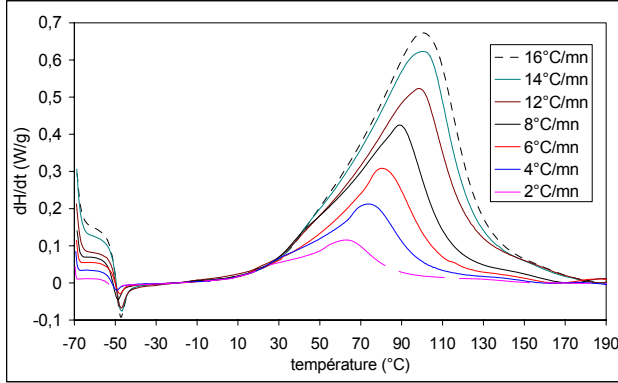
$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{H_{\text{total}}} \frac{dH}{dt} \quad (2)$$

où  $H_{\text{total}}$  est la quantité totale de chaleur dégagée durant une réaction complète.

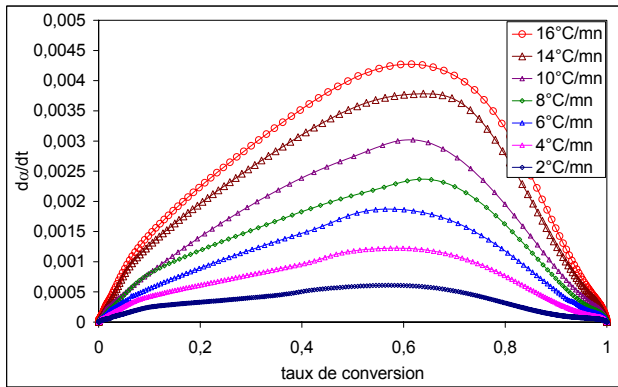
Les thermogrammes obtenus en mode anisotherme sont présentés en Figure 1, l'enthalpie totale de réaction est de  $161 \pm 5$  J/g. La Figure 2 montre l'existence de plusieurs épaulements sur le pic principal. Après un deuxième passage, on s'assure de la complète réaction. On note que la température de transition vitreuse du produit n'ayant pas réagi est de -50°C et celle du produit ayant totalement réagi est de -35°C, en conséquence le phénomène de vitrification ne sera pas à prendre en compte dans le modèle utilisé pour la gamme de température envisagée lors de la mise en œuvre.

Les résultats en mode isotherme montrant l'évolution de la conversion en fonction du temps sont présentés

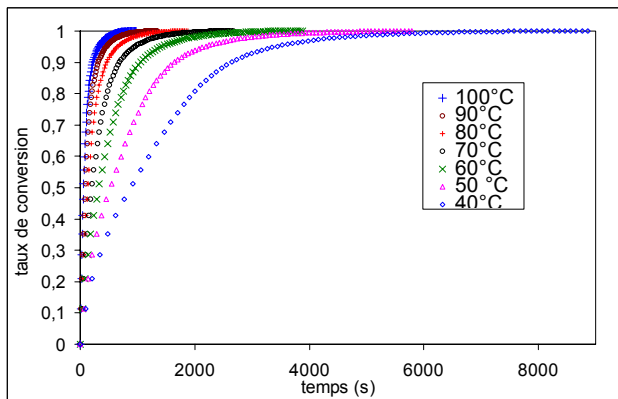
en Figure 3. L'enthalpie totale est de  $130 \pm 4$  J/g. La différence d'enthalpie entre les deux modes est essentiellement due à une réaction incomplète en mode isotherme ; en effet si la réaction est poursuivie relativement longtemps (temps supérieur à 12000 s), l'enthalpie résiduelle devient nulle, mais la ligne de base est difficile à déterminer à cause du bruit de mesure aux temps longs.



**Fig 1** : Evolution du flux de chaleur avec la température en mode anisotherme.



**Fig 2** : Evolution de la vitesse d'avancement avec le taux de conversion en mode anisotherme.



**Fig 3** : Conversion en fonction du temps en isotherme.

De nombreux modèles sont développés pour rendre compte de la cinétique des thermodurcissables [3-7]. Le plus simple est le modèle d'ordre  $n$  [8] :

$$d\alpha / dt = k(1 - \alpha)^n \quad (3)$$

où  $k$  suit une loi d'Arrhenius.

Le modèle autocatalytique [3-4] est le plus utilisé, il fait intervenir deux constantes de vitesse ( $k_1$ ,  $k_2$ ) et deux ordres de réaction ( $m$ ,  $n$ ):

$$d\alpha / dt = (k_1 + k_2 \alpha^m)(1 - \alpha)^n \quad (4)$$

Ces modèles s'adaptent bien à des systèmes où une seule réaction a lieu. Dans le cas d'un système à plusieurs réactions, ce type de modèle montre ses limites et bien souvent il ne peut être ajusté en mode isotherme et anisotherme avec les mêmes paramètres [9].

Les méthodes isoconversionnelles permettent de juger de la complexité du système réactif et de déterminer la dépendance de l'énergie d'activation ( $E_\alpha$ ) avec la conversion ( $\alpha$ ) [10]. Le principe des méthodes isoconversionnelles postule qu'à conversion donnée, la vitesse d'avancement n'est fonction que de la température [11], ce qui s'écrit :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) = A_\alpha \exp\left(-\frac{E_\alpha}{RT}\right)f(\alpha) \quad (5)$$

où  $A_\alpha$  est un facteur préexponentiel constant à conversion fixe.

Deux types de méthodes sont proposées dans la littérature pour déterminer la dépendance de l'énergie d'activation avec la conversion. D'un côté, une méthode différentielle (méthode de Friedman [12]) s'appuie directement sur l'équation (5) qui peut se réécrire en isotherme :

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_\alpha = \ln[A_\alpha f(\alpha)] - \frac{E_\alpha}{RT} \quad (6)$$

A conversion donnée, on trace le terme de gauche en fonction de  $1/T$ , la pente donne accès à l'énergie d'activation. Etablie sans approximation, cette méthode présente néanmoins l'inconvénient d'être très sensible au bruit de mesure.

D'un autre côté, les méthodes intégrales considèrent l'intégrale de l'équation (5) qui se réarrange de la façon suivante en isotherme :

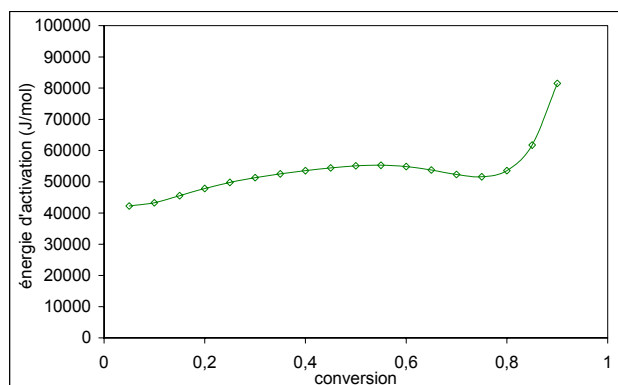
$$\ln(t)_\alpha = \ln\left[\frac{A_\alpha}{g(\alpha)}\right] - \frac{E_\alpha}{RT} \quad (7)$$

Avec  $g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{1}{f(\alpha)} d\alpha$ . L'énergie d'activation

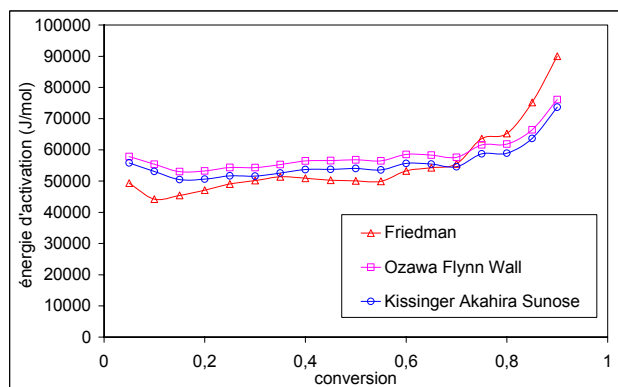
s'obtient en traçant le terme de gauche en fonction de  $1/T$  pour chaque taux de conversion.

En anisotherme, les méthodes intégrales sont plus complexes. Les plus utilisées sont celles d'Ozawa-Flynn-Wall, basée sur l'équation de Doyle [13], de Kissinger [14] et de Kissinger-Akahira-Sunose [15].

Nous présentons ici l'évolution de l'énergie d'activation avec le taux de conversion obtenue à partir de ces méthodes, Figures 4 et 5. L'énergie d'activation varie sensiblement de la même manière en modes isotherme et anisotherme mettant en évidence un mécanisme complexe.



**Fig 4:** Dépendance de  $E_\alpha$  avec  $\alpha$  en isotherme (méthode de Friedman [12]).



**Fig 5:** Dépendance de  $E_\alpha$  avec  $\alpha$  en anisotherme (méthodes intégrales).

Quand plusieurs réactions indépendantes et / ou compétitives ont lieu, une réaction d'ordre général ne permet pas un bon ajustement des données expérimentales isothermes et anisothermes. La solution est d'utiliser autant de modèles autocatalytiques qu'il y a de réactions en attribuant un poids pour chaque réaction [16] :

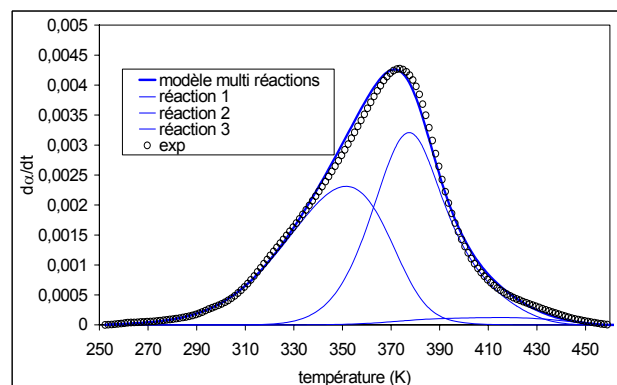
$$\left[ \frac{d\alpha}{dT} \right]_{\text{total}} = \sum_{i=1}^3 g_i \frac{A_i}{q} \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) \cdot \alpha_i^{m_i} \cdot (1 - \alpha_i)^{n_i} \quad (8)$$

$q$  est la vitesse de chauffe,  $g_i$  est le facteur de poids,  $g_i = H_i / H_{\text{total}}$ . La somme des facteurs de poids est égale à un.  $H_i$  est l'enthalpie de chaque réaction. Les paramètres sont déterminés en mode anisotherme et ne peuvent l'être en mode isotherme puisque une réaction peut être dominante à une température tandis que les autres le seront à d'autres températures [17]. Les paramètres cinétiques sont les suivants, Tableau 1 :

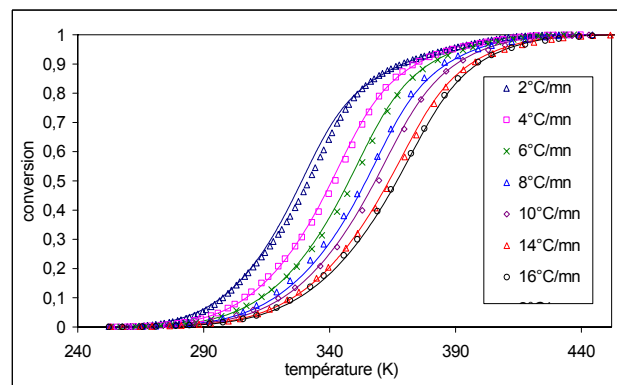
Pic	$A_i$ ( $s^{-1}$ )	$E_i$ (J/mol)	$m_i$	$n_i$	$H_i$ (J/g)	$g_i$
a	51000	46400	2,95	0,05	76,96	0,468
b	70000	44000	1,90	2,15	81,57	0,495
c	90000	61200	0,80	1,20	6,09	0,037

**Tab 1 :** Paramètres cinétiques du modèle multi réactions.

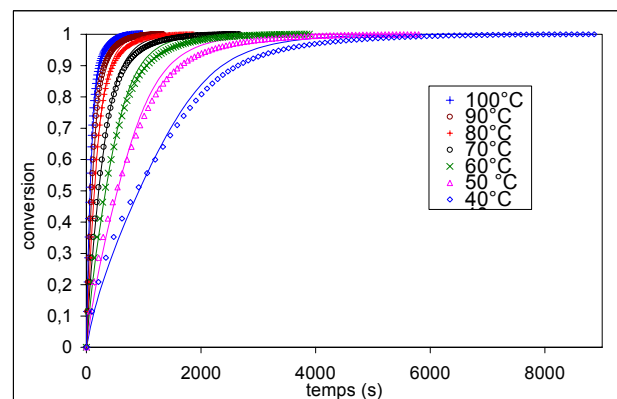
La comparaison expérience – modèle est donnée sur les Figures 6-8. L'accord est très correct.



**Fig 6:** Confrontation expérience (points) - modèle multi réactions (traits pleins) à 16°C/mn.



**Fig 7:** Confrontation expérience (points) - modèle multi réactions (traits pleins) en mode anisotherme.



**Fig 8:** Confrontation expérience (points) - modèle multi réactions (traits pleins) en mode isotherme.

## Comportement rhéologique

L'étude rhéocinétique consiste en l'étude du comportement viscoélastique du matériau durant la réaction. L'évolution de la structure moléculaire a un effet important sur la mobilité moléculaire ce qui se traduit par de fortes variations de viscosité et d'élasticité. En appliquant la règle de Cox Merz [18], la viscosité mesurée en sollicitations dynamiques peut être reliée à la viscosité rencontrée en procédé de mise en œuvre :

$$\eta_d(\omega) = \eta_s(\dot{\gamma} = \omega) \quad (9)$$

On montre que l'évolution de la viscosité avec le temps n'est pas dépendante de la fréquence de sollicitation sur notre gamme de fréquences (0,15 – 30 Hz). Un modèle empirique reliant la viscosité au taux d'avancement adopte la forme suivante [19] :

$$\eta = \eta_0(T) \left( \frac{\alpha_{gel}}{\alpha_{gel} - \alpha} \right)^{a+b\alpha} \quad (10)$$

$$\text{avec } \eta_0(T) = A_\eta \exp\left(\frac{E_\eta}{RT}\right).$$

$\alpha_{gel}$  est le taux de conversion au point de gel,  $a$  et  $b$  sont deux constantes empiriques. L'équation (10) a par la suite été modifiée [20] afin de prendre en compte la thermodépendance des paramètres  $a$  et  $b$ .

Macosko et Miller [21] proposent l'équation (11) pour déterminer la valeur du point de gel :

$$r \cdot \alpha_{gel}^2 = \frac{1}{(\overline{F_w} - 1)(\overline{G_w} - 1)} \quad (11)$$

avec  $r$  le rapport stœchiométrique,  $\overline{F_w}$  et  $\overline{G_w}$  les fonctionnalités moyennes en poids du diisocyanate et des polyols.

Les résultats en mode isotherme aux différentes températures sont présentés sur la Figure 9. La viscosité de départ, mesurée sur un système sans catalyseur par rhéométrie dynamique en configuration Couette et en configuration plan-plan, est ajustée par une loi d'Arrhenius. Les mesures sont réalisées deux fois sur un même échantillon pour indiquer si un début de réaction a lieu durant la mesure. Le modèle utilisé permet de bien ajuster les données expérimentales. Il est empirique et ne prétend nullement pouvoir donner un sens physique

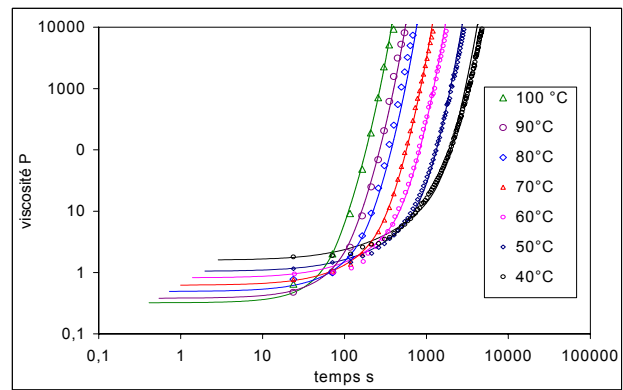
aux divers paramètres. Les paramètres sont donnés dans le tableau 2 :

$A_\eta$ (Pa.s)	$E_\eta$ (J/mol)	$\alpha_{gel}$
$1,98 \times 10^{-4}$	23000	0,975

**Tab 2** : Paramètres rhéologiques.

La thermodépendance des facteurs  $a$  et  $b$  de l'équation (10) est linéaire :

$$a(T) = 0,0708 T - 23,78 \quad (12)$$



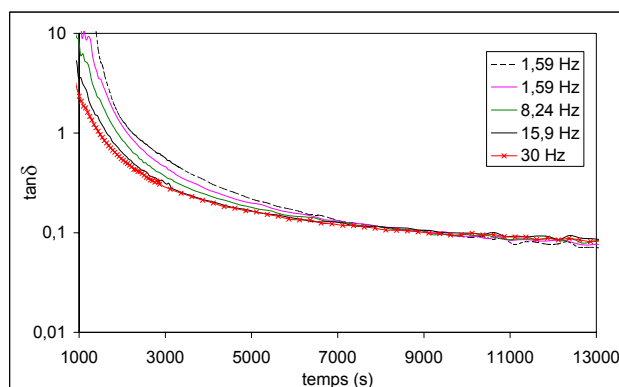
$$b(T) = -0,0594 T + 21,78 \quad (13)$$

**Fig 9**: Confrontation expérience modèle (eq. 9).

La conversion au point de gel calculée à partir de l'équation (11) est de 0,975. Le temps de gel est déterminé en rhéologie par le croisement des courbes de la tangente de l'angle de perte en fonction du temps à différentes fréquences [22], Figure 10. La valeur de la conversion à ce temps de gel est de 0,99, elle est légèrement supérieure à la valeur théorique. Cet écart peut s'expliquer par un ralentissement de la mobilité moléculaire aux forts taux de conversion entraînant un déséquilibre des réactivités au sein de l'échantillon favorisant ainsi des réactions locales et des formations de cycles [23]. Une autre explication est la formation de carbamates due à la présence d'humidité. Ces carbamates ne participent pas à la formation du réseau tridimensionnel [24]. Le temps de gel suit une loi d'Arrhenius avec les paramètres suivants :

$$E_a = 43600 \text{ J/mol}$$

$$k_0 = 1,17 \times 10^{-3} \text{ s.}$$



**Fig 10:** Détermination du temps de gel à 60°C [25].

## Conclusion

Afin de mieux comprendre et d'optimiser le procédé d'injection du polyuréthane, des mesures cinétiques et rhéologiques ont été réalisées et couplées. Le mécanisme réactionnel de notre système a d'abord été étudié grâce aux méthodes isoconversionnelles qui mis en évidence la complexité du schéma réactionnel. Les points expérimentaux de l'étude cinétique sont ajustés par un modèle à plusieurs réactions. Ce modèle nous a permis d'ajuster les données expérimentales sur de larges gammes de conditions d'essais avec les mêmes paramètres, que ce soit en mode isotherme ou anisotherme. Grâce à la précision de ce modèle, l'évolution de la viscosité au cours du temps est ajustée par le modèle de Macosko pour des conditions semblables à celles rencontrées lors de notre procédé de mise en œuvre.

A partir de ces résultats, connaissant l'évolution de la viscosité avec le temps, le taux d'avancement et la température ainsi que l'évolution du temps de gel avec la température, il sera possible de prédire par des essais de simulation les conditions de mise en œuvre, à savoir, le temps de remplissage, la pression et le débit de remplissage, les températures matières et parois et enfin la faisabilité de l'injection.

## Remerciements

Ce travail a été effectué dans le cadre d'un programme "Performances" financé par le Ministère de l'Economie, des Finances et de l'Industrie. Nous remercions nos partenaires industriels, SPS, Avon Spencer Moulton, EXSTO et le LRCCP, pour leur collaboration à ce projet.

## Références

[1] Johnson, P. C. *Advances in Polyurethane Technology*,

- J. M. Buist and G. Gudgeon, Eds., Maclaren, London, (1968), pp. 1-23.
- [2] Hepburn, C. *Polyurethane elastomers*, Second Edition, Elsevier Science Publishers (1982).
- [3] Sourour, S. et Kamal, M. R. *Thermochim. Acta*, 14, 41-47 (1976).
- [4] Ryan, M. E. et Dutta, A. *Polymer*, 20, 203-206 (1979).
- [5] Han, C. D. et Lem, K. W. *J. Appl. Polym. Sci.*, 28, 3155-3183 (1983).
- [6] Moroni, A. Mijovic, J. Pearce, E. M. et Foun, C. C. *J. Appl. Polym. Sci.*, 32, 3761-3773 (1986).
- [7] Dusek, K. *Advances in Polymer Science*, vol. 78, Epoxy Resins and Composites III, K. Dusek, Ed., Springer Verlag, Berlin (1986).
- [8] Barton, J. M. *Advances in Polymer Science*, vol. 72, Epoxy Resins and Composites I, K. Dusek, Ed., Springer Verlag, Berlin (1985).
- [9] Vyazovkin, S. et Sbirrazzuoli, N. *Macromol. Chem. Phys.*, 200:10, 2294-2303 (1999).
- [10] Vyazovkin, S. et Wight, C. A. *Int. Rev. Phys. Chem.*, 17:3, 407-433 (1997).
- [11] Sbirrazzuoli, N. Girault, Y. et Elégant, L. *Thermochim. Acta*, 293, 25-37 (1997).
- [12] Friedman, H. L. *J. Polym. Sci.*, Part C, 6, 183-192 (1964).
- [13] Doyle, C. D. *J. Appl. Polym. Sci.*, 6, 639-643 (1962).
- [14] Kissinger, H. E. *Anal. Chem.*, 29, 1702-1711 (1957).
- [15] Akahira, T. et Sunose, T. *Trans. 1969 Joint Conversion of Four Electrical Institutes*, Paper No. 246-253 (1969).
- [16] Chiou, P. L. et Letton, A. *Polym. Eng. Sci.*, 33, 3925-3931 (1992).
- [17] Agrawal, R. K. *Thermochim. Acta*, 128, 185-192 (1988).
- [18] Cox, W. P. et Merz, E. H. *J. Polym. Sci.*, 28, 619-622 (1958).
- [19] Castro, J. M. et Macosko, C. W. *SPE ANTEC Tech. Papers*, 26, 434-438 (1980).
- [20] Wang, K. J. Huang, Y. J. et James Lee, L. *Polym. Eng. Sci.*, 30, 654-664 (1990).
- [21] Macosko, C. W. et Miller D. R. *Macromolecules*, 9, 199-207 (1976).
- [22] Winter, H. H. *Polym. Eng. Sci.*, 27, 1698-1702 (1987).
- [23] Gupta A. M. et C. W. Macosko, *Macromolecules*, 26, 2455-2463 (1993).
- [24] Mirco V., Méchin F. et Pascault J.P., *Proc. ACS Div. Polym. Mat. Sci. Eng.*, 71, 688-693 (1994).